



PATENTCHRIFT

152 547

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

11) 152 547 (44) 02.12.81 3(51) C 07 C 161/00
21) WP. C 07 C / 223 279 (22) 13.08.80

71) siehe (72)

72) Walther, Dirk, Dr. Dipl.-Chem.; Dinjus, Eckhard, Dr.
Dipl.-Chem., DD

73) siehe (72)

74) Friedrich-Schiller-Universität Jena, Direktorat für
Forschung, BfN, 6900 Jena, August-Bebel-Straße 4

54) Verfahren zur katalytischen Synthese von Schwefeldiimiden

57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Synthese von Schwefeldiimiden mit Hilfe von Metallkomplexen und -Organometallverbindungen der Nebengruppenmetalle. Erfindungsgemäß sind alle Komplexverbindungen und -Organoverbindungen der Nebengruppen geeignet, die eine hohe Elektronendichte am Zentralatom aufweisen, die ausreicht, um Schwefeldioxid abzuspalten und die mit -Sulfinylaminen entweder durch Addition oder Substitution labil gebundener Liganden reagieren können. Als Beispiele für katalytisch wirksame Verbindungen seien das 2.2'-Dipyridyl-cyclooctadien(1.5)-nickel(0) und das 2.2'-Dipyridyl-diethyl-nickel(II) genannt, die -Sulfinylamine beim Erhitzen auf 110 °C in Schwefeldiimide umwandeln.

Titel der Erfindung

Verfahren zur katalytischen Synthese von Schwefeldiimiden

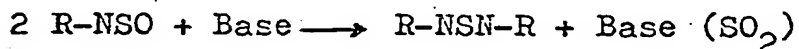
Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von Schwefeldiimiden aus N-Sulfinylverbindungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt ist die stöchiometrische Synthese von Schwefeldiimiden aus N-Sulfinylverbindungen. Die hierzu bekannten Verfahren benötigen jeweils stöchiometrische Mengen an speziellen Hilfsbasen, die teuer sind, zum Teil nach aufwendigen Verfahren hergestellt werden müssen und nach der Reaktion als Abfallprodukte komplizierter Zusammensetzung anfallen, die nicht mehr weiter verwendet werden können.

Als Basen werden z.B. verwendet: Natriumhydrid, Kalium-t-butylat, Natrium-, Lithiumalkoholat, Lithiumphenyl und andere ähnliche aufwendig herzustellende Basen, die gemäß



Folgeprodukte

in polaren oder unpolaren Lösungsmitteln bei Temperaturen bis 100 °C Schwefeldiimide aus N-Sulfinylverbindungen liefern (H. H. Hörhold, K. D. Flossmann u. J. Beckmann, EP 64705;

H. H. Hörhold u. J. Beck J. prakt. Chem. 311, 621 (1969),
G. Leandri u. P. Rebora Gazz. chim. ital. 87, 503 (1957).

Weiter ist bekannt, daß Schwefeldiimide nach einem stöchiometrischen Verfahren aus Schwefeltetrafluorid und Arylaminen oder Arylaminoschwefeldifluorid und Arylaminen gewonnen werden können. (R. Cramer J. Org. Chem. 26, 3476 (1961).

Eine weitere Möglichkeit ist die Umamidierung von Disulfonyschwefeldiimiden im Zuge einer stöchiometrischen Reaktion mit N-Sulfinylaminen (UdSSR-Patent 154264). In beiden Fällen sind die Reaktionen nicht katalytisch, dabei erfordert die Herstellung von Schwefeltetrafluorid einen erheblichen präparativen Aufwand, wobei von aggressivem elementarem Fluor ausgegangen werden muß.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, eine verhältnismäßig billige, allgemein anwendbare Synthese von Schwefeldiimiden zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

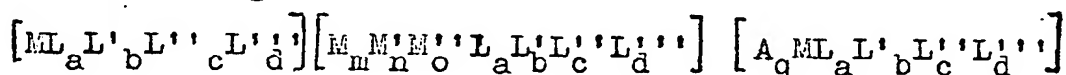
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein katalytisches Verfahren zur Synthese von Schwefeldiimiden zu entwickeln, bei der die Schwefeldioxidabspaltung aus N-Sulfinylaminen mit Hilfe von Metallkomplexen oder σ -Organoverbindungen der Nebengruppenmetalle erfolgt.

Es wurde gefunden, daß dieser Zielstellung entsprochen wird, wenn als Katalysatoren Metallkomplexverbindungen oder σ -Organoverbindungen der Nebengruppenmetalle eingesetzt werden, die eine hohe effektive Elektronendichte am Zentral-

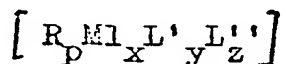
atom aufweisen, und die entweder labil gebundenen Liganden enthalten, die gegen N-Sulfinylamine ausgetauscht werden können, wobei die hohe Elektronendichte am Zentralatom erhalten bleibt, oder die N-Sulfinylamine addieren können.

Erfindungsgemäß wirksame Katalysatoren sind:

Metallkomplexe der Nebengruppen des Periodensystems mit formalen Oxydationsstufen -3 bis +2 der allgemeinen Zusammensetzung:



Organometallverbindungen der Nebengruppenmetalle der allgemeinen Zusammensetzung:



wobei M, M', M'' Nebengruppenmetalle der formalen Oxydationsstufen -3 bis +2 sein können und vorzugsweise Metalle der 8. Nebengruppe sind,

A ein Alkalimetall der formalen Oxydationsstufe + 1 ist, das gegebenenfalls noch solvatisiert ist,

L, L', L'', L''' ein- oder mehrzählige Liganden sind, die eine für die Schwefeldioxidabspaltung notwendige hohe Elektronendichte am Zentralatom einstellen, und die zum Teil gegen N-Sulfinylamine ausgetauscht werden können, wobei die hohe Elektronendichte am Zentralatom, die zur Abspaltung von Schwefeldioxid notwendig ist, erhalten bleibt.

Als Liganden kommen vorzugsweise in Frage:

2.2'-Dipyridyl, substituierte Dipyridyle, 1.10-Phenanthrolin, 1.4-Diazabutadiene, Tetraalkylethyldiamine, substituierte chelatbildende Amine und einzählige Amine, ein- oder mehrzählige Liganden, Derivate des Pyridins, ein oder mehrzählige Olefine und Alkine.

R können Alkyl- oder Arylreste, sowie Cyclopentadienylreste sein, wobei im Komplex gleichartige oder verschiedenartige Reste R gebunden sein können.

a, b, c, d, r, x, y, z können Werte zwischen 0 und 6 annehmen, wobei gilt, daß $a+b+c+d$ höchstens der maximalen Koordinationszahl des gegebenen Zentralmetalls entspricht. Die Reaktion kann entweder ohne Lösungsmittel oder in gebräuchlichen inerten organischen Lösungsmitteln, wie Benzen, Toluol, Xylen, Dioxan durchgeführt werden. Die Temperaturen sind zwischen 20 °C und 180 °C einstellbar, der Druck kann bis zu 40 atm betragen, es kann aber auch bei Normaldruck oder im Vakuum gearbeitet werden.

Die Metallkomplexe können entweder allein oder in Kombination mit überschüssigen Liganden eingesetzt werden. Es ist möglich, die Katalysatoren in situ zu erzeugen und ohne vorherige Isolierung einzusetzen. Die Reaktion kann in homogener Phase oder als heterogene Reaktion verlaufen.

Bevorzugte katalytisch wirksame Metallkomplexverbindungen sind z.B.:

dipyNiR_2 (dipy: 2.2'-Dipyridyl, R: Alkyl-, Aryl-)

$\text{dipy}_2\text{CoR}_2$

$\text{dipy}_2\text{FeR}_2$

-CpCo (COD) (Cp: Cyclopentadienyl-')

dipyNi (COD) (COD: Cyclooctadien-1.5)

Diese Verbindungen besitzen eine genügend hohe Elektronendichte am Zentralatom und reagieren genügend schnell mit N-Sulfinylaminen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

0,7 g 2.2'-Dipyridyl-cyclooctadien(1.5)-nickel(0) werden mit 30 g N-Sulfinylanilin unter Argon zum Sieden erhitzt. Dabei färbt sich die Lösung rot und es fällt ein braunroter Nieder-

schlag aus. Nach 10stündigem Erhitzen der Mischung auf 110°C wird fraktioniert destilliert. Zunächst geht unumgesetztes N-Sulfinylanilin über, dann im Vakuum bei 1 Torr Diphenylschwefeldiimid.

Ausbeute: 12 g.

Beispiel 2:

0,7 g 2.2'-Dipyridyl-diethyl-nickel(II) werden mit 30 g N-Sulfinylanilin in 25 ml Toluol auf 115°C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben.

Ausbeute: 13 g Diphenylschwefeldiimid.

Beispiel 3:

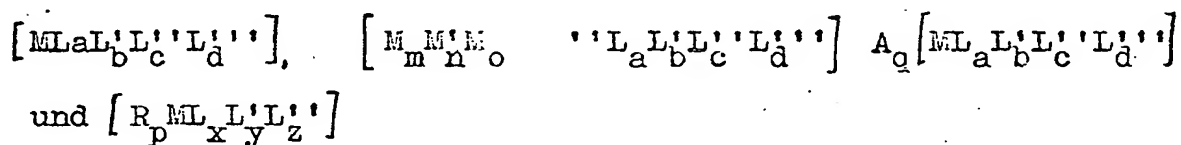
0,7 g 2.4-Dimethyl-2.2'-dipyridyl-cyclooctadien(1.5)-nickel(0) werden mit 15 g N-Sulfinyl-p-toluidin unter Argon auf 115°C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter Beispiel 1 beschrieben.

Ausbeute: 6 g Schwefeldiimid.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur katalytischen Synthese von Schwefeldiimiden aus N-Sulfinylaminen gekennzeichnet dadurch, daß als Katalysatoren Metallkomplexe oder σ -Organometallverbindungen der Nebengruppen eingesetzt werden, die eine für die katalytische Schwefeldioxidabspaltung ausreichend hohe Elektronendichte am Zentralatom aufweisen und die mit N-Sulfinylaminen entweder unter Addition oder durch Austausch labil gebundener Liganden reagieren.

2. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß als Metallkomplexe oder σ -Organoverbindungen Verbindungen des Typs



eingesetzt werden, wobei M, M', M'' Nebengruppenmetalle der formalen Oxydationsstufen -3 bis +2 sein können, A ein Alkalimetall der formalen Oxydationsstufe + 1 ist, L, L', L'', L''' ein- oder mehrzählige Liganden sind, die eine für die katalytische Schwefeldioxidabspaltung ausreichend hohe Elektronendichte am Zentralatom einstellen, a, b, c, d, q, x, y, z, m, n, o Werte zwischen 0 und 6 annehmen, R Alkyl, Aryl- oder Cyclopentadienylreste darstellen.

3. Verfahren nach Punkt 1 und 2 gekennzeichnet dadurch, daß die Katalysatoren entweder allein oder in Kombination mit überschüssigen Liganden L eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Metallkomplexe oder σ -Organoverbindungen entweder in situ erzeugt und ohne vorherige Isolierung oder nach vorheriger Isolierung eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Punkt 1 und 4 gekennzeichnet dadurch, daß ohne Lösungsmittel oder in gebräuchlichen inerten organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 20 °C und 180 °C gearbeitet wird und Drücke zwischen 0,1 und 40 atm verwendet werden.